

**Method for recovering impurities on a silicon wafer and apparatus therefor**

Patent Number: ☐ EP0862200  
Publication date: 1998-09-02  
Inventor(s): HIRANO NORIKO (JP); NAKA JIRO (JP); FUJINO NAOHIKO (JP); KOBAYASHI JUNJI (JP); KURAMOTO KAZUO (JP)  
Applicant(s): MITSUBISHI ELECTRIC CORP (JP)  
Requested Patent: JP10242228  
Application Number: EP19980103518 19980227  
Priority Number (s): JP19970045680 19970228  
IPC Classification: H01L21/00; H01L21/66  
EC Classification: H01L21/00S2D4W4, H01L21/00S2D4W6, H01L21/66M2  
Equivalents: JP3336898B2, ☐ US6182675  
Cited patent(s): EP0657924; US5426057; US5395446; JP3004166

**Abstract**

A peripheral portion of the silicon wafer (1) which has an oxide film (3), a nitride film or an oxynitridation film formed thereon is immersed in a pretreatment solution (2) and rotated to decompose the respective film, and to remove impurities on the peripheral portion. In a second step the silicon wafer (1) is arranged in a slant position, and decomposition of the oxide film (3), the nitride film or the oxynitridation film on the rest of the wafer (1) and recovering impurities on the rest surface are performed by dripping an impurity recovering solution on a lower

portion of the wafer and collecting the impurity recovering solution after a certain period of time. 

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-242228

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51) Int.Cl.\*

識別記号

F I

H 0 1 L 21/68

H 0 1 L 21/68

L

G 0 1 N 1/28

G 0 1 N 1/28

X

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-45680

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月28日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 中 慈朗

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 藤野 直彦

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 半野 則子

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 宮田 金雄 (外2名)

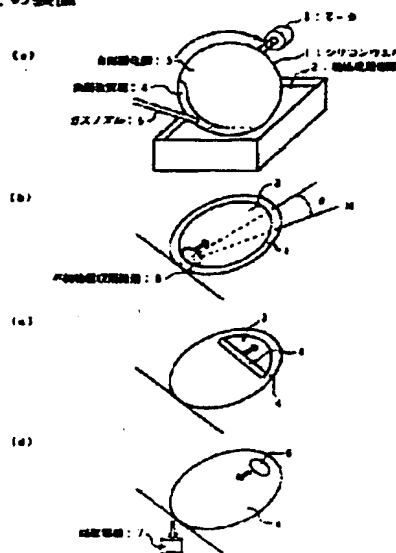
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンウエハ表面の不純物回収方法およびその装置

(57) 【要約】

【課題】 表面に酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜が形成されたシリコンウエハ表面の不純物を回収する際に、回収液滴の走査を必要とせず自然に反応液滴を捕集できるような、また、シリコンウエハ端部の局所的な汚染物を回収せずシリコンウエハ表面が平均的に含有する不純物のみを回収できるような回収方法およびその装置を提供する。

【解決手段】 表面に酸化膜3または窒化膜3が形成されたシリコンウエハ1の端部4を前処理用溶液2に浸漬し、シリコンウエハを回転することによって端部の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に端部表面の不純物を除去する第1工程を施した後、シリコンウエハを傾斜させて配置し、下方に不純物回収用溶液6を滴下して一定時間放置した後回収することによって、酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に不純物を回収する第2工程を施す。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜が形成されたシリコンウエハの端部表面の上記膜を前処理用溶液を用いて分解すると共に上記端部表面の不純物を除去する第 1 工程を施した後、上記シリコンウエハの端部以外の表面の不純物を回収することを特徴とするシリコンウエハ表面の不純物回収方法。

【請求項 2】 第 1 工程では、シリコンウエハ端部を前処理用溶液に浸漬し、上記シリコンウエハを回転することによって上記端部の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に上記端部表面の不純物を除去することを特徴とする請求項 1 記載のシリコンウエハ表面の不純物回収方法。

【請求項 3】 表面に酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜が形成されたシリコンウエハを傾斜させて配置し、下方に不純物回収用溶液を滴下して一定時間放置した後、その滴下液を捕集することによって、上記酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に不純物を回収する第 2 工程を施すことを特徴とするシリコンウエハ表面の不純物回収方法。

【請求項 4】 シリコンウエハの端部以外の表面の不純物の回収は、上記請求項 3 記載の第 2 工程によって行うことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のシリコンウエハ表面の不純物回収方法。

【請求項 5】 前処理用溶液として濃度 30～0.01 % の HF 水溶液を用いることを特徴とする請求項 1、2 または 4 記載のシリコンウエハ表面の不純物回収方法。

【請求項 6】 第 1 工程において、前処理用溶液に浸漬後の端部表面にガスを噴射して乾燥させることを特徴とする請求項 2、4 および 5 の何れかに記載のシリコンウエハ表面の不純物回収方法。

【請求項 7】 第 2 工程において、シリコンウエハの傾斜角を水平面に対して 30～0.5 度とすることを特徴とする請求項 3 ないし 6 の何れかに記載のシリコンウエハ表面の不純物回収方法。

【請求項 8】 表面に酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜が形成されたシリコンウエハの端部を前処理用溶液に浸漬する手段、上記シリコンウエハをその端部を前処理用溶液に浸漬しながら回転することによって上記端部の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に上記端部表面の不純物を除去する手段、および上記シリコンウエハの端部以外の表面の不純物を回収する手段を備えたことを特徴とするシリコンウエハ表面の不純物回収装置。

【請求項 9】 表面に酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜が形成されたシリコンウエハを傾斜させて配置する手段、上記シリコンウエハの下方に不純物回収用溶液を滴下して上記酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に不純物を回収する手段、および上記滴下液を捕集する手段を備えたことを特徴とするシリコンウエハ表面

の不純物回収装置。

【請求項 10】 表面に酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜が形成されたシリコンウエハの端部を前処理用溶液に浸漬する手段、上記シリコンウエハをその端部を前処理用溶液に浸漬しながら回転することによって上記端部の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に上記端部表面の不純物を除去する手段、上記端部の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に上記端部表面の不純物を除去したシリコンウエハを傾斜させて配置する手段、上記シリコンウエハの下方に不純物回収用溶液を滴下して上記端部以外の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に不純物を回収する手段、および上記滴下液を捕集する手段を備えたことを特徴とするシリコンウエハ表面の不純物回収装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シリコンウエハ表面の不純物回収方法およびその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体製造プロセスの歩留まりやデバイスの信頼性を確保するためには、製造プロセス全般にわたるトータルクリーン化技術が不可欠となっている。このため、製造工程のクリーン化と共に、ウエハ材料表面の清浄化が必要となっている。シリコンウエハ表面の清浄化を図るために管理すべき項目の一つとして金属不純物量がある。シリコンウエハ表面の金属不純物はデバイス特性と密接な関係があり、積層リーク電流の増大やゲート酸化膜の耐圧特性の劣化を引き起こし、デバイスの信頼性に大きな影響を及ぼす。このため、シリコンウエハ表面の金属不純物量を精度よく分析し、金属不純物量とデバイスの特性との関連性を把握することは半導体デバイスの信頼性及び歩留まりの向上を図っていく上で極めて重要である。

【0003】 例えば、酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) をもつ半導体 ( $\text{Si}$ ) ウエハ表面の金属不純物の定量法として、従来より、HF 蒸気または HF 系溶液によりシリコンウエハ表面の不純物を溶解、回収した後、フレイムレス原子吸光分析法や誘導結合プラズマ質量分析法により回収液中の各不純物量を測定する方法が試みられている。

【0004】 さらに詳しくは、シリコンウエハ表面不純物の回収方法として、酸化膜をもつシリコンウエハと HF 溶液を密閉容器に閉じこめ、酸化膜を HF 蒸気と一定時間反応させて不純物を溶解し、その反応液を回収する気相分解法がある (特開平 2-192750 号公報、特開平 5-283381 号公報)。この際、シリコンウエハを垂直に配置すると、不純物を含んだ反応液滴が落下し、シリコンウエハ下方に設置した反応液受器に自然に捕集され、シリコンウエハ表面全面の不純物が回収される (『分析化学』Vol. 37「215 頁 (1988)」。また、自然酸化膜をもつシリコンウエハの場合は、反応液滴が形成

されず落下しないため、HF蒸気による分解工程前に熱酸化膜を形成する工程を設け、反応液滴が形成され易くして液滴を捕集する（Extended Abstract of the 16th Conference on Solid State Devices and Materials, A. Shimazaki, H. Hiratsuka, Y. Matsushita and A. Yoshida, p. 281, 1984）。あるいは、熱酸化膜を形成する工程を設けない場合は、HF蒸気による分解工程後、シリコンウエハ表面に少量の超純水あるいはHF水溶液を滴下し、液滴でシリコンウエハ表面全面を走査することにより、不純物を回収する（「分析化学」Vol. 38, 177頁, 1989）。

【0005】また、酸化膜をもつシリコンウエハ表面にHF系溶液を少量滴下して、一定時間放置することにより、シリコンウエハ表面全面の酸化膜と反応させて不純物を溶解し、シリコンウエハ面内の一カ所に集まる反応液滴をマイクロピペットで回収する液相分解法がある（特開平2-272359号公報）。

自然酸化膜をもつシリコンウエハの場合は、HF系溶液でシリコンウエハ表面全面を走査し、不純物を溶解して、回収する（特開平3-239343号公報）。

【0006】また、フレイムレス原子吸光分析法及び誘導結合プラズマ質量分析法の測定原理や装置構成については、例えば刊行物（「ファースト原子吸光分析—極微量を測る」、1～56頁、学会出版センター発行）及び「（プラスマイオン濃度分析」、13～43頁、学会出版センター発行）に詳細に記載されている。

【0007】本発明が解決しようとする課題は酸化膜をもつシリコンウエハ表面の不純物を回収する場合、HF蒸気あるいはHF系溶液、どちらの回収法においても反応液滴は自然に捕集され、シリコンウエハ表面全面の不純物を回収することができる。しかし、自然酸化膜をもつシリコンウエハ表面の不純物を回収する場合、HF蒸気では反応液滴が形成されず、またHF系溶液を滴下した場合、液滴は散らばり不純物の回収が困難になる。このため、熱酸化膜を形成し酸化膜の膜厚を厚くすることにより、反応液滴を回収し易くする必要がある。この場合、酸化工程時に雰囲気ガスから酸化膜へ汚染物がさらに混入したり、不純物が揮散する可能性がある。また熱酸化工程を設けない場合には、HF系溶液または超純水にてシリコンウエハ表面全面を走査し、不純物を回収する必要がある。この場合、シリコンウエハ表面をくまなく走査する必要がある。液滴をシリコンウエハ表面から落下させず不純物を回収するのはかなりの熟練を要する。また、液滴定置の時間または回収がウエハ面内ではらつきを持つため、均一な回収は極めて困難である。

【0008】また、シリコンウエハ表面の不純物量として把握すべき不純物とは、シリコンウエハ表面に元来含まれている不純物及び半導体製造プロセスにおいてシリコンウエハ表面が面内で平均的に受ける汚染物であり、

ウエハの搬送キャリアやピンセット等の接触によりシリコンウエハ端部が局所的に受ける汚染物は不純物分析の対象に含まれないようにすべきである。しかし、従来技術ではウエハの搬送キャリアやピンセット等に接触するシリコンウエハ端部の表面不純物も含めて全面回収するため、局所的な不純物も含めて分析に呈する可能性がある。その結果、本来不純物量として把握すべき定置値が得られず、正の誤差を含む場合があると考えられる。このため、十分な精度を保つ定置分析が困難になる。

【0009】本発明はこのような課題に鑑みて発明されたものであって、シリコンウエハ表面の不純物量を精度よく分析するために、シリコンウエハ端部の局所的な汚染物を回収せず、シリコンウエハ表面が平均的に含有する不純物のみを回収できるような回収方法およびその装置を提供することを目的とし、また、表面に酸化膜が形成されたシリコンウエハ表面の不純物を回収する際に、回収液滴の走査を必要とせず、自然に反応液滴を捕集できるような回収方法およびその装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】第1の発明に係るシリコンウエハ表面の不純物回収方法は、表面に酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜が形成されたシリコンウエハの端部表面の上記膜を前処理用溶液を用いて分解すると共に上記端部表面の不純物を除去する第1工程を施した後、上記シリコンウエハの端部以外の表面の不純物を回収するものである。

【0011】第2の発明に係るシリコンウエハ表面の不純物回収方法は、第1工程では、シリコンウエハ端部を前処理用溶液に浸漬し、上記シリコンウエハを回転することによって上記端部の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に上記端部表面の不純物を除去するものである。

【0012】第3の発明に係るシリコンウエハ表面の不純物回収方法は、表面に酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜が形成されたシリコンウエハを傾斜させて配置し、下方に不純物回収用溶液を滴下して一定時間放置した後、その滴下液を捕集することによって、上記酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に不純物を回収する第2工程を施すものである。

【0013】第4の発明に係るシリコンウエハ表面の不純物回収方法は、第1の発明におけるシリコンウエハの端部以外の表面の不純物の回収は、上記第3の発明記載の第2工程によって行うものである。

【0014】第5の発明に係るシリコンウエハ表面の不純物回収方法は、前処理用溶液として温度30～0、01%のHF水溶液を用いるものである。

【0015】第6の発明に係るシリコンウエハ表面の不純物回収方法は、第1工程において、前処理用溶液に浸漬後の端部表面にガスを噴射して乾燥させるものである。

る。

【0016】第7の発明に係るシリコンウエハ表面の不純物回収方法は、第2工程において、シリコンウエハの傾斜角を水平面に対して30〜0.5度とするものである。

【0017】第8の発明に係るシリコンウエハ表面の不純物回収装置は、表面に酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜が形成されたシリコンウエハの端部を前処理用溶液に浸漬する手段、上記シリコンウエハをその端部を前処理用溶液に浸漬しながら回転することによって上記端部の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に上記端部表面の不純物を除去する手段、および上記シリコンウエハの端部以外の表面の不純物を回収する手段を備えたものである。

【0018】第9の発明に係るシリコンウエハ表面の不純物回収装置は、表面に酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜が形成されたシリコンウエハを傾斜させて配置する手段、上記シリコンウエハの下方に不純物回収用溶液を滴下して上記酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に不純物を回収する手段、および上記滴下液を捕集する手段を備えたものである。

【0019】第10の発明に係るシリコンウエハ表面の不純物回収装置は、表面に酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜が形成されたシリコンウエハの端部を前処理用溶液に浸漬する手段、上記シリコンウエハをその端部を前処理用溶液に浸漬しながら回転することによって上記端部の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に上記端部表面の不純物を除去したシリコンウエハを傾斜させて配置する手段、上記シリコンウエハの下方に不純物回収用溶液を滴下して上記端部以外の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に不純物を回収する手段、および上記滴下液を捕集する手段を備えたものである。

【0020】

【発明の実施の形態】

実施の形態1. 本発明の実施の形態1によるシリコンウエハ表面の不純物回収方法およびその装置は、表面に酸化膜が形成されたシリコンウエハの端部を前処理用溶液に浸漬し、上記シリコンウエハを回転することによって上記端部の酸化膜を分解すると共に上記端部表面の不純物を除去した後、上記シリコンウエハの端部以外の表面の不純物を回収するものであり、前処理用溶液によってシリコンウエハの端部表面の酸化膜を分解することにより端部が不純物回収用溶液を強く表面となるため、不純物回収時に不純物回収用溶液の液滴が端部へ進入することや反応液滴が分散することを防止でき、回収が容易かつ確実となる。また、端部の局所的な汚染物を回収せず、シリコンウエハ表面が平均的に含有する不純物のみを回収するため、分析値の正確度が向上する。なお、端

部以外の表面の不純物を回収する方法としては、一般的な例えば従来例でも述べたように、HF蒸気による分解後、表面の液滴をマイクロビペットで回収する方法や、HF蒸気による分解後、少量の超純水を滴下して走査することにより回収する方法や、HF系溶液を少量滴下後しばらく放置してシリコンウエハの1カ所に集まる反応液滴をマイクロビペットで回収する方法や、HF系溶液を滴下して走査することにより回収する方法等が挙げられる。

【0021】さらに、シリコンウエハの回転に伴い前処理用溶液に浸漬後のシリコンウエハ端部に付着する前処理用溶液をガスの吸引で逐次乾燥することにより、シリコンウエハ端部の酸化膜を分解する段階で、端部以外の表面部分へ前処理用溶液が進入するのを防ぐことができるため、不純物回収の面積を一定にでき、分析値の精度がさらに向上する。なお、吸引するガスとして不活性ガスを用いると前処理用溶液等と反応する心配がなくてよい。

【0022】なお、前処理用溶液としては、例えば30%〜0.01%（好ましくは3%〜0.1%）のHF水溶液が用いられる。30%以上では不純物回収すべきウエハの中心部も分解され、0.01%以下では前処理時間が長くなる。

【0023】実施の形態2. 本発明の実施の形態2によるシリコンウエハ表面の不純物回収方法およびその装置は、表面に酸化膜が形成されたシリコンウエハを傾斜させて配置し、下方に不純物回収用溶液を滴下して一定時間放置した後はその滴下液を捕集することによって、上記酸化膜を分解すると共に不純物を回収するものであり、このように不純物回収時にシリコンウエハを傾斜させて配置することにより、不純物回収用溶液との反応時間を調整することができ、不純物回収用溶液を下方に滴下することにより滴下液が上方に進むため、シリコンウエハ面内の均一かつ十分な回収が容易となる。また、反応液滴が一定時間後には自然とシリコンウエハ上方の1ヶ所に集まるため、液滴の走査による回収が不要となり、回収操作が容易になると共に分析値の正確度が向上する。

【0024】また、不純物回収用溶液を回収する際、シリコンウエハを傾斜させたことにより液滴がシリコンウエハから落下することを利用して、ウエハ下方に配置した回収容器に受けることで、ウエハから回収容器へ回収溶液を移動する際の汚染を最小限にすることができ、分析値の精度がさらに向上する。

【0025】さらに、シリコンウエハの端部表面を不純物を強くように前処理しておけば、不純物回収時に不純物回収用溶液の液滴が端部へ進入することや反応液滴が分散することを防止でき、より回収が容易かつ確実となる。また、端部の局所的な汚染物を回収せず、シリコンウエハ表面が平均的に含有する不純物のみを回収するた

め、分析値の正確度がさらに向上する。

【0026】なお、不純物回収用溶液としては、例えば  $H_2O_2$  や  $HNO_3$  が30%～0.01%（好ましくは3%～0.05%）添加された30%～0.01%（好ましくは3%～0.05%）のHF水溶液や、 $H_2SO_4$  や  $HCl$  が添加されたHF水溶液が挙げられる。なお、HFの添加量は、30%以上では液滴が分散してしまて1カ所に集まらず、0.01%以下では回収液滴が分解せず回収が進まない。また、シリコンウエハの傾斜角度としては、水平面に対して30～0.5度、好ましくは10～2度が適切である。すなわち30度より大きいと下方に滴下した液滴がウエハ上方に登り難くなることがあり、0.5度より小さいと不純物を回収した液滴がウエハ面から滑り落ち難くなることがある。

【0027】実施の形態3、本発明の実施の形態3によるシリコンウエハ表面の不純物回収方法およびその装置は、表面に酸化膜が形成されたシリコンウエハの端部を前処理用溶液に浸漬し、上記シリコンウエハを回転することによって上記端部の酸化膜を分解すると共に上記端部表面の不純物を除去した後、上記シリコンウエハを傾斜させて配置し、下方に不純物回収用溶液を滴下して一定時間放置した後、その滴下液を捕集することによって、上記酸化膜を分解すると共に不純物を回収するものであり、前処理用溶液によってシリコンウエハの端部表面の酸化膜を分解することにより端部が不純物回収用溶液を強く表面となり、不純物回収用溶液の端部への進入や不純物回収反応液滴の分散を防ぐことができ、反応液滴が一定時間後には自然とシリコンウエハの一枚所に集まるため、液滴の走査による回収が不要となり、回収操作が容易になる。さらに、不純物回収時にシリコンウエハを傾斜させて配置することにより、不純物回収用溶液との反応時間を調整することができ、シリコンウエハ面内の均一かつ十分な回収が容易となる。よって、回収に熟練を要さない。また、不純物の回収操作において液滴の走査を必要としないので、分析値の正確度が向上する。また、シリコンウエハ端部表面の酸化膜を分解することにより、端部への不純物回収用溶液の進入を防ぐことができ、端部の局所的な汚染物を回収せず、シリコンウエハ表面が平均的に含有する不純物のみを回収するため、分析値の正確度がさらに向上する。このように、局所的な汚染物を除いた平均的な不純物のみを自然に回収することができ、これにより、従来の技術では困難であった自然酸化膜を表面にもつシリコンウエハへの適用も可能となる。

【0028】さらに、シリコンウエハの回転に伴い前処理用溶液に浸漬後のシリコンウエハ端部に付着する前処理用溶液をガスの噴射で逐次乾燥することにより、シリコンウエハ端部の酸化膜を分解する段階で、端部以外の表面部分へ前処理用溶液が進入するのを防ぐことができるため、不純物回収面の面積を一定にでき、分析値の精

度がさらに向上する。なお、噴射するガスとして不活性ガスを用いると前処理用溶液等と反応する心配がなくてよい。

【0029】また、不純物回収用溶液を回収する際、液滴がシリコンウエハから落下することを利用して、ウエハ下方に配置した回収容器に受けることで、ウエハから回収容器へ回収溶液を移動する際の汚染を最小限にすることができ、分析値の精度がさらに向上する。

【0030】なお、前処理用溶液および不純物回収用溶液としては、例えば実施の形態1、2と同様のものが用いられる。またシリコンウエハの傾斜角度も実施の形態2と同じである。

【0031】実施の形態4、なお、上記各実施の形態では酸化膜（例えば $SiO_2$ ）が形成されたシリコンウエハについて説明したが、窒化膜（例えば $Si_3N_4$ ）や酸化窒化膜（ $SiNO$ ）が形成されたシリコンウエハにも適用可能であり、その場合、上記各実施の形態と同様に、不純物回収用溶液としては例えば $HNO_3$ や $H_2O_2$ が添加されたHF水溶液が用いられ、前処理用溶液としては例えばHF水溶液が用いられる。

【0032】

【実施例】以下、本発明に係るシリコンウエハ表面の不純物回収方法およびその装置の具体的な実施例を図面に基いて説明する。

【0033】まず、シリコンウエハとして直径6インチの自然酸化膜（ $SiO_2$ ）をもつ清浄なシリコンウエハを用い、このウエハにNa、Al、Fe、Cuの10ppb溶液1mlを滴下し、ウエハ端部円周を外した中央付近に液滴を走査することにより、溶液中のNa、Al、Fe、Cuをウエハに均一に広げ、自然乾燥させる方法で所定量の汚染処理を行った。

【0034】図1は実施例によるシリコンウエハ表面の不純物回収方法の手順を説明するものであり、図において、1はシリコンウエハ、2は1%HF水溶液、3はシリコンウエハ1表面に形成された厚さ約200Åの自然酸化膜（ $SiO_2$ ）、4は改質面（ $Si$ 面）、5はガス噴射ノズル、6は0.5%HF/1% $H_2O_2$ 水溶液、7は回収容器、8はモータである。

【0035】以下、図に沿って説明する。まず、図1(a)のように自然酸化膜3が形成されたシリコンウエハ1の端部を前処理用溶液である1%HF水溶液2に浸漬し、シリコンウエハ1の表面をチャッキングし、モータ8を用いて回転することにより、シリコンウエハ1端部の全円周上の自然酸化膜3を分解、除去した。この時、シリコンウエハ端部の表面改質面（ $Si$ 面）4に残留する1%HF水溶液をガス噴射ノズル5から窒素ガスを噴射することで逐次乾燥し、1%HF水溶液が端部以外の部分へ進入するのを防いだ。次に、図1(b)のようにシリコンウエハ1の不純物回収面を上にして水平面Hに対し約4度（ $\theta$ ）の傾斜をもたせて配置した後、シ

シリコンウエハ1端部以外の自然酸化膜3をもつ表面部分の下端に不純物回収用溶液である0.5% HF/1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液6を1ml滴下した。液滴6は、図1(c)のように自然酸化膜3を分解しながら一糸の液滴6となり、矢印のようにシリコンウエハ1端部以外の表面部分の上端まで到達し、不純物を回収する。所要時間は約5分であった。図1(d)のように一つの球状の液滴となった回収液滴6は、矢印のようにシリコンウエハ1の上部から下部へ滑り落ち、シリコンウエハ1下方に配置した回収容器である分析用試料瓶7に捕集された。この捕集液中の各不純物量をフレイムレス原子吸光分析装置にて定量分析した。

【0036】また、汚染処理を行わない基礎試料であるシリコンウエハ1を用いて上記と同様の操作を行った。

【0037】以上のようにして回収され定量された金属の定量値から基礎試料の空試験値を差し引いた値と、始めに汚染させた時の汚染金属量とを比較して回収率を求めた結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

金属元素	回収率(%)
Na	100
Al	99
Fe	99
Cu	98

【0039】表1から明らかなように汚染金属を高い回収率で回収することができ、高い精度で汚染金属を定量することができる。

【0040】

【発明の効果】以上のように、第1の発明によれば、表面に酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜が形成されたシリコンウエハの端部表面の上記膜を前処理用溶液を用いて分解すると共に上記端部表面の不純物を除去する第1工程を施した後、上記シリコンウエハの端部以外の表面の不純物を回収するので、不純物回収時に不純物回収用溶液の液滴が端部へ進入することや反応液滴が分散することを防止でき、回収が容易かつ確実となる。また、端部の局所的な汚染物を回収せず、シリコンウエハ表面が平均的に含有する不純物のみを回収するため、分析値の正確度が向上する。

【0041】また、第2の発明によれば、第1工程では、シリコンウエハ端部を前処理用溶液に浸漬し、上記シリコンウエハを回転することによって上記端部の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に上記端部表面の不純物を除去するので、容易に上記端部の膜を分解すると共に端部表面の不純物を除去でき、不純物回収

時に不純物回収用溶液の液滴が端部へ進入することや反応液滴が分散することを防止でき、回収が容易かつ確実となる。また、端部の局所的な汚染物を回収せず、シリコンウエハ表面が平均的に含有する不純物のみを回収するため、分析値の正確度が向上する。

【0042】また、第3の発明によれば、表面に酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜が形成されたシリコンウエハを傾斜させて配置し、下方に不純物回収用溶液を滴下して一定時間放置した後その滴下液を捕集することによって、上記酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に不純物を回収する第2工程を施すので、不純物回収用溶液との反応時間を調整することができ、シリコンウエハ面内の均一かつ十分な回収が容易となる。また、反応液滴が一定時間後には自然とシリコンウエハの一枚所に集まるため、液滴の位置による回収が不要となり、回収操作が容易になると共に分析値の正確度が向上する。

【0043】また、第4の発明によれば、第1の発明におけるシリコンウエハの端部以外の表面の不純物の回収は、上記第3の発明記載の第2工程によって行うので、シリコンウエハ面内の均一かつ十分な回収が容易に行えたと共に、分析値の正確度が向上する。

【0044】また、第5の発明によれば、前処理用溶液として濃度30~0.01%のHF水溶液を用いるので、短時間で効率的にシリコンウエハ端部の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に不純物を除去できる。

【0045】また、第6の発明によれば、第1工程において、前処理用溶液に浸漬後の端部表面にガスを噴射して乾燥させるので、シリコンウエハ端部の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解する段階で、端部以外の表面部分へ前処理用溶液が進入するのを防ぐことができるため、不純物回収面の面積を一定にでき、分析値の精度がさらに向上する。

【0046】また、第7の発明によれば、第2工程において、シリコンウエハの傾斜角を水平面に対して30~0.5度とするので、シリコンウエハの下方に滴下した不純物回収用液滴が上方に移動しやすく、不純物を回収した捕集液滴がウエハから滑り落ちやすい。

【0047】また、第8の発明によれば、表面に酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜が形成されたシリコンウエハの端部を前処理用溶液に浸漬する手段、上記シリコンウエハをその端部を前処理用溶液に浸漬しながら回転することによって上記端部の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に上記端部表面の不純物を除去する手段、および上記シリコンウエハの端部以外の表面の不純物を回収する手段を備えたので、不純物回収時に不純物回収用溶液の液滴が端部へ進入することや反応液滴が分散することを防止でき、回収が容易かつ確実となる。また、端部の局所的な汚染物を回収せず、シリコンウエ

ハ表面が平均的に含有する不純物のみを回収するため、分析値の正確度が向上する。

【0048】また、第9の発明によれば、表面に酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜が形成されたシリコンウエハを傾斜させて配置する手段、上記シリコンウエハの下方に不純物回収用溶液を滴下して上記酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に不純物を回収する手段、および上記滴下液を捕集する手段を備えたので、不純物回収用溶液との反応時間を調整することができ、シリコンウエハ面内の均一かつ十分な回収が容易となる。また、反応液滴が一定時間後には自然とシリコンウエハの一ヶ所に集まるため、液滴の走査による回収が不要となり、回収操作が容易になると共に分析値の正確度が向上する。

【0049】また、第10の発明によれば、表面に酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜が形成されたシリコンウエハの端部を前処理用溶液に浸漬しながら回転す

ることによって上記端部の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に上記端部表面の不純物を除去する手段、上記端部の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に上記端部表面の不純物を除去したシリコンウエハを傾斜させて配置する手段、上記シリコンウエハの下方に不純物回収用溶液を滴下して上記端部以外の酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を分解すると共に不純物を回収する手段、および上記滴下液を捕集する手段を備えたので、シリコンウエハ面内の均一かつ十分な回収が容易に行えると共に、分析値の正確度が向上する。

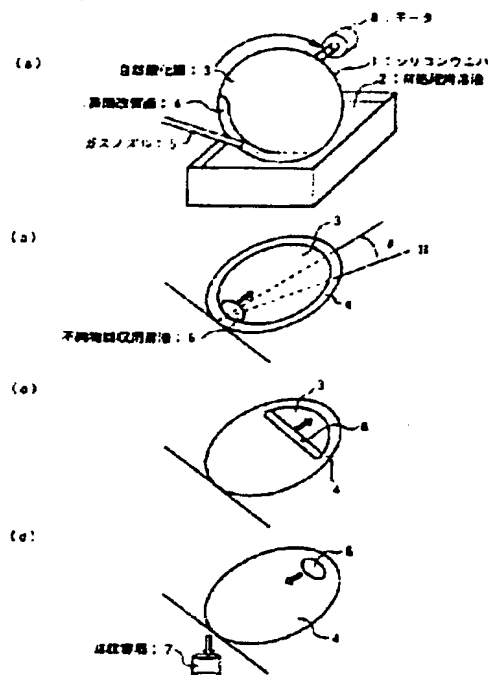
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例によるシリコンウエハ表面の不純物回収方法を工程順に示す図である。

#### 【符号の説明】

1 シリコンウエハ、 2 HF水溶液、 3 自然酸化膜 (SiO<sub>2</sub>)、 4 表面改質面 (Si面)、 5 ガス噴射ノズル、 6 HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液、 7 回収容器、 8 モータ。

【図1】





フロントページの続き

(72)発明者 小林 淳二  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(72)発明者 谷本 一雄  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**